

H 6

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Thibaut MONTANARI et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : January 25, 2002

For : POLYAMIDE-BASED TRANSPARENT COMPOSITION



SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

Sir:

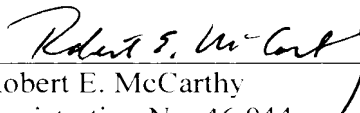
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under U.S.C. § 119:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
FRANCE	0101110	1-26-2001

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 CFR 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account #13-3402.

Respectfully submitted,


Robert E. McCarthy
Registration No. 46,044
Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.. ATOCM-245

Date: January 25, 2002





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

26 DEC. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

The first of these is the fact that the
 government has been unable to
 maintain a stable currency. This
 has led to a loss of confidence
 in the government and a
 consequent loss of support
 from the people. The second
 is the fact that the government
 has been unable to maintain
 a stable economy. This has
 led to a loss of confidence
 in the government and a
 consequent loss of support
 from the people. The third
 is the fact that the government
 has been unable to maintain
 a stable society. This has
 led to a loss of confidence
 in the government and a
 consequent loss of support
 from the people.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


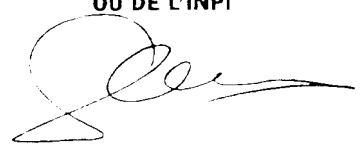


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

26 JAN 2001 REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT 0101110 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 26 JAN. 2001 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Département Propriété Industrielle Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX Monsieur Henry NEEL	
Vos références pour ce dossier (facultatif) HN/fo - AM 1733			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	N°
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4/8, cours Michelet	
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 80	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)			

26 JAN 2004 REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0101110		CB 540 A / 250399
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		HN fo - AM 1733		
6 MANDATAIRE				
Nom		NEEL		
Prénom		Henry		
Cabinet ou Société		ATOFINA		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 8901		
Adresse	Rue	Cours Michelet - La Défense 10		
	Code postal et ville	92091	PARIS LA DEFENSE CEDEX	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 49 00 80 65		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 49 00 80 87		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL Mandataire L 422 5 PP 351				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE

5 [Domaine de l'invention]

La présente invention concerne une composition transparente à base de polyamide. La présente invention concerne aussi les objets obtenus à partir de cette composition et les procédés de préparation de tels objets.

10 Les polyamides sont des polymères très utilisés pour leurs nombreuses propriétés. En effet les polyamides présentent certaines ou toutes des propriétés énumérées ci-après : transparence, résistance aux chocs, à la traction et/ou la compression, tenue élevée aux agressions extérieures, telles que froid, chaleur, agents chimiques, rayonnements notamment UV, et autres.

15 Aussi a-t-on vu apparaître des objets à base de polyamides, tels que par exemple des montures de lunettes, boîtiers divers, équipements pour automobile, matériels chirurgical, emballage, articles de sport et skis en particulier le dessus du ski. Ces objets doivent le plus souvent porter des inscriptions diverses, comme les caractéristiques du produit vendu dans le cas

20 d'un emballage réalisé en polyamide. Ces produits doivent aussi souvent être décorés.

Un exemple de produit devant être décoré est le ski en particulier le dessus. On a donc naturellement cherché à décorer les polyamides selon les techniques habituellement utilisées et notamment celle par sublimation. Cette

25 technique, dite de décoration par sublimation ou transfert thermique, consiste à recouvrir l'objet à décorer d'une couche de pigments à une température comprise entre 80 et 220°C, et à chauffer l'ensemble à une température donnée. Les pigments sont dits sublimables, mais cette technique est efficace avec des pigments qui peuvent migrer dans la structure du polymère. En fait,

30 l'homme de l'art comprend ce terme de "décoration par sublimation" sans qu'il soit nécessaire de développer plus en détail ici. La température à laquelle on porte l'objet à décorer doit être suffisamment élevée, pour provoquer la sublimation ou transfert thermique des pigments, qui peuvent alors pénétrer,

par diffusion, dans la structure du polymère, si celui-ci présente une morphologie adéquate. Le polymère doit bien sûr résister à la température utilisée lors de la décoration par sublimation.

5 [L'art antérieur et le problème technique]

Les polyamides de l'art antérieur ne présentent pas toujours les propriétés requises pour être décorés par sublimation. Si le polyamide est cristallin ou semi-cristallin, il résiste à des températures élevées et les conditions parfois sévères de mise en oeuvre de la décoration par sublimation peuvent être utilisées avec ce polyamide. Cependant, les polyamides cristallins ou semi-cristallins ne sont pas transparents et leur opacité les rend impropres à une utilisation lorsque la transparence est recherchée. Si le polyamide est amorphe, il est donc transparent et en raison de cette transparence pourrait convenir dans des applications où cette propriété de transparence est recherchée. Cependant, lorsque la température utilisée pour la sublimation est inférieure à la température de transition vitreuse, le polyamide ne présente pas une structure suffisamment désorganisée et les pigments sublimables diffusent difficilement dans la masse du polyamide. La couleur résultante est pâle et donc impropre à la commercialisation. Lorsque la température utilisée pour la sublimation est supérieure à la température de transition vitreuse, le polyamide se déforme de façon rédhibitoire et donc est impropre à l'usage auquel il est normalement destiné.

Les brevets FR-A-2 575 756 et FR-A-2 606 416 décrivent des compositions polyamides amorphes à base de BACM (bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane), BAMCM (bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane), ou autres diamines cycloaliphatiques, d'acide iso- ou téréphtalique, et d'autres polyamides. Ces polyamides présentent des propriétés de transparence et sont utiles pour la fabrication d'objets moulés. Ce document décrit une température de moulage qui peut être aussi élevée que 310°C.

Les brevets JP-60-215053 et 60-215054 décrivent et revendiquent des alliages comprenant d'une part un polyamide transparent et d'autre part un

polyamide cristallin. Le polyamide transparent est constitué de motifs aliphatiques en tant que composant monomère essentiel choisis parmi le lauryllactame, l'acide 12-aminododécanoïque ou 11-amino-undécanoïque, et des motifs cycliques. Les exemples donnés pour ces polyamides transparents
5 font apparaître en tant que motifs cycliques une diamine cycloaliphatique, le bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane et un diacide aromatique, l'acide isophtalique. Le polyamide cristallin est constitué de polyamide-12 et/ou -11, ou de copolyamide ayant comme monomère essentiel un motif 12 et/ou 11.

Le brevet FR-A-2 021 910 décrit des compositions de polyamides
10 comprenant de 40 à 99% en poids d'un polyamide amorphe à base d'acides aromatiques et de 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-diamine et 60 à 1% en poids d'un polyamide aliphatique. Les objets obtenus présentent une transparence, une bonne rigidité, sont résistants aux chocs et à l'eau. Les polyamides sont utilisés pour la fabrication par moulage d'objets creux tels que
15 des bouteilles. Les températures utilisées sont des températures classiques.

Le brevet US-A-4 404 317 décrit des compositions de polyamides telles que 6,I/6,T/BACM,I/BACM,T qui présentent des propriétés utiles pour la fabrication d'objets. Ces polyamides sont obtenus par mélange à une température comprise entre 270 et 300°C. Les mélanges présentent, selon ce
20 document, des propriétés de résistance aux solvants, de stabilité thermique, de conservation des propriétés mécaniques dans des conditions humides. US-A-4 404 317 décrit les conditions de mélange, telles que la température, pour divers polyamides; en particulier, il est recommandé de ne pas dépasser 300°C à cause de la dégradation du polyamide cristallin ainsi que du polyamide
25 amorphe. Il est aussi connu que les polyamides cristallins (dont le PA-12 ou PA-6,12) présentent une température de dégradation de l'ordre de 270 DEG C, tant pour le moulage-injection que pour l'extrusion. Cette température peut être portée pour des temps très courts ou en présence d'un stabilisant à une température d'environ 300°C.

30 Le brevet EP 628602 décrit des mélanges de polyamide amorphe et de polyamide semi cristallin. Les exemples ont été réalisés sur une extrudeuse bi-vis Werner 30 équipée d'un profil malaxeur, à une température matière de 330

à 340°C, à partir d'une part de polyamide semi-cristallin PA-11 de viscosité inhérente 1,38 dl/g et d'autre part de polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, T/BMACM, I. Celui-ci est synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire 1/1/0,3/0,7. Ce polyamide amorphe présente une température de transition vitreuse de 170°C et une viscosité inhérente de 1,05 dl/g. Les mélanges à la sortie de la filière de l'extrudeuse Werner sont refroidis sous forme de jonc dans un bac rempli d'eau froide, découpés en granulés et étuvés à 80°C sous vide pendant 12 heures de façon à éliminer l'humidité.

L'art antérieur a décrit soit des polyamides semi cristallins, soit des polyamides amorphes soit encore leurs mélanges. Les polyamides semi cristallins et les polyamides amorphes ne conviennent pas pour les objets devant être décorés par sublimation. Quant aux mélanges de polyamides semi cristallin et de polyamide amorphe le polyamide amorphe contient toujours des motifs aromatiques, en général de l'acide isophtalique ou téréphtalique, ce qui oblige à utiliser des températures élevées pour leur mélange d'ou un risque de dégradation et un coût d'autant plus élevé que la température est élevée.

On a maintenant trouvé une composition transparente à base de polyamide constituée essentiellement d'un mélange de polyamide semi cristallin, d'un polyamide amorphe contenant des motifs qui sont des restes de diacides aromatiques et d'au moins un produit choisi parmi les polyamides souples et les compatibilisants du polyamide semi cristallin et du polyamide amorphe. C'est à dire que par rapport à l'art antérieur dans lequel le mélange du polyamide aliphatique et du polyamide amorphe ne peut s'effectuer qu'à température élevée on a trouvé que si on mélange simultanément un polyamide semi cristallin, un polyamide amorphe contenant des motifs qui sont des restes de diacides aromatiques et au moins un produit choisi parmi les polyamides souples et les compatibilisants du polyamide semi cristallin et du polyamide amorphe on obtient une composition transparente à une température de mélange (compoundage) plus faible que dans l'art antérieur et donc on ne

degrade pas les produits. Un autre avantage est que les compositions sont plus souples tout en restant transparentes.

[Brève description de l'invention]

5

La présente invention concerne une composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au
- 10 moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi :
 - les acides alpha omega amino carboxyliques,
 - les diacides aliphatiques,
 - les diamines aliphatiques,
- 15 • 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- (C)+(D) est compris entre 2 et 50%
- avec la condition que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,
- 20 • le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

Le terme "transparent" correspond à un coefficient de transmission lumineuse supérieur ou égal à 50 %, mesuré à 560 nm et pour une épaisseur de 2 mm. Préférentiellement il est $\geq 80\%$.

- 25 Le terme "polyamide" employé dans la présente description couvre aussi les copolyamides, pouvant contenir des tiers monomères en une proportion n'affectant pas les qualités essentielles des polyamides.

Le terme "semi-cristallin" couvre les (co)polyamides présentant à la fois une température de transition vitreuse T_g et une température de fusion T_f .

- 30 Le terme "amorphe" couvre des polyamides qui passent à l'état liquide ou fondu donc qui peuvent se mettre en oeuvre, au dessus de leur T_g . Ces polymères n'ont a priori pas de T_f en DSC. Toutefois il peuvent en avoir une

mais son intensité est alors négligeable et n'affecte pas le caractère essentiellement amorphe du polymère.

Les définitions selon la présente invention sont conformes à celles communément acceptées dans l'art. On se référera avantageusement à la publication "ENPLAs, Booklet on Engineering Plastics", section 2.1. pp12-13, Ed. 1991, et publiée par "The Japan Engineering Association".

La composition de l'invention présente de nombreux avantages :

Elle est semi cristalline comme le polyamide (A) c'est à dire qu'on peut le décorer par sublimation; Les structures cristallines sont suffisamment petites pour que la composition soit transparente.

Elle n'est pas trop rigide comme les polyamides semi aromatiques de l'art antérieur. Son module de flexion peut être compris entre 1400 et 600 MPa, la mesure étant faite sur un échantillon conditionné 15 jours à 23°C et 50% RH (humidité relative). En effet le PA 11 a un module de flexion de 1000 MPa considéré comme moyen par comparaison avec un polyamide rigide de module de flexion de 2000 MPa et un polyamide souple de module de flexion de 500 MPa.

Elle est ductile, a une bonne tenue au choc et à la fissuration ainsi qu'une bonne résistance à l'abrasion. Un objet telle une feuille se prêtera bien aux diverses opérations de façonnage (formage à froid, emboutissage) qui peuvent être nécessaires pour obtenir un produit fini tel un ski.

De plus elle a une faible sensibilité à l'humidité, essentiellement dans la mesure où, pour (A), les monomères employés ont au moins 9 atomes de carbone, par exemple: PA11, PA12, PA10.12, coPA10/9.12. Grâce à la nature semi-cristalline de (A), elle a une bonne tenue chimique et au stress cracking, une bonne tenue au vieillissement.

Elle se fabrique facilement car la température à partir de laquelle il y a formation d'un matériau transparent est plus faible que la température de compoundage (malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse ou un mélangeur) du polyamide semi cristallin (A) et du polyamide amorphe (B) en l'absence de (D). La température de compoundage est d'autant plus basse que la proportion de (D) dans la composition est plus élevée.

L'avantage de cette température plus faible est qu'il n'y a pas de dégradation, la composition ne jaunit pas, il n'y a pas ou peu de points noirs ni de gels et la composition est plus facilement recyclable (elle pourra subir plus facilement une nouvelle mise en œuvre).

5 Elle se met en œuvre, typiquement par extrusion, très aisément. Les propriétés du matériau fondu sont adéquates (viscosité suffisante) et stables (pas de fluctuation lors de la production de l'objet), il n'y a pas de fumées ni de dépôt, contrairement à certaines compositions polyamide transparentes de l'art antérieur.

10 L'invention concerne aussi les objets constitués de la composition de l'invention tels que les plaques, les films, les feuilles, les tubes, les profilés, les objets obtenus par injection et en particulier les films et les feuilles qu'on colle ensuite sur les skis.

15 L'invention concerne aussi les objets précédents décorés, par exemple par sublimation, et recouverts d'une couche de protection transparente constituée de la composition de l'invention.

[Description détaillée de l'invention]

20 **S'agissant du polyamide (A) semi cristallin** on peut citer (i) les polyamide aliphatiques qui sont les produits de condensation d'un acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, d'un lactame ou les produits de condensation d'une diamine aliphatique et d'un diacide aliphatique et (ii) les autres polyamides pourvu qu'ils soient semi cristallins. Parmi ces autres
25 polyamides semi cristallins on préfère ceux qui ont des structures cristallines suffisamment petites pour être proches de la transparence, à titre d'exemple on peut citer le PA PACM-12 dans lequel PACM désigne le para amino dicyclohexylméthane et 12 le diacide en C 12.

30 A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple

de diamines aliphatiques on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides aliphatiques on peut citer les acides adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

5 Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer, à titre d'exemple et de façon non limitative, les polyamides suivants: polycaprolactame (PA-6); polyundécanamide (PA11); polylauryllactame (PA-12); polybutylène adipamide (PA-4,6); polyhexaméthylène adipamide (PA-6,6); polyhexaméthylène azélamide (PA-6,9); polyhexaméthylène sébaçamide (PA-6,10); polyhexaméthylène dodécaneamide (PA-6,12); polydécaméthylène dodécaneamide (PA-10,12); polydécaméthylène sébaçaneamide (PA-10,10) et le polydodécaméthylène dodécaneamide (PA-12,12).

Avantageusement (A) provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha omega amino carboxylique ayant
15 au moins 9 atomes de carbone ou d'une diamine et d'un diacide tels que la diamine ou le diacide ont au moins 9 atomes de carbone. Avantageusement (A) est le PA 11 et le PA 12 et de préférence le PA 12. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de polyamides aliphatiques.

Selon une autre forme avantageuse (A) est un polyamide équilibré. On
20 rappelle ci dessous les appellations des polyamides selon leurs extrémités.

Les polyamides selon leur procédé de fabrication et /ou le limiteur de chaîne utilisé peuvent avoir des excès de terminaisons acides, amines ou même avoir une part de terminaisons alkyles ou autres par exemple aryle ou tout autre fonction, découlant de la structure du limiteur choisi. L'excès de
25 terminaisons acides proviennent d'un limiteur de chaîne diacide, L'excès de terminaisons amines proviennent d'un limiteur de chaîne diamine. Un limiteur de chaîne amine primaire conduit à une chaîne polyamide ayant une extrémité alkyle et une extrémité amine.

Nous appelons polyamide diamine, PAdiNH₂, un polyamide qui répond
30 aux critères suivants :

* possède une certaine quantité de chaînes terminées de part et d'autre par un groupement amine (NH₂)

* la quantité de chaînes terminées de part et d'autre par un groupement amine (NH_2) est supérieure à celle des chaînes diacide (s'il y en a)

* la concentration en groupes amine est globalement supérieure à la concentration en groupes acide.

- 5 * un PAdiNH₂ est obtenu en ajoutant une diamine comme limiteur de chaîne ou, dans le cas des polyamides à base de diamine et de diacide tel que par exemple le PA6-6, en ajoutant plus de comonomère diamine que de comonomère diacide.

10 Ces polyamides sont donc aussi appelés par simplification PA diamine ou PAdiNH₂.

Un polyamide est appelé diacide pour les raisons opposées.

Un polyamide est équilibré si

* on n'a pas rajouté de limiteur ou d'excès d'un des comonomères

- 15 * si la concentration en amine et en acide est essentiellement équivalente.

20 Pour déterminer la nature des extrémités d'un polyamide et du pourcentage de chaînes ayant ces terminaisons on peut utiliser les méthodes connues de détermination des masses molaires telles que par exemple la SEC (Steric Exclusion chromatography) et les méthodes de dosage des fonctions amines et acides. Dans la présente demande le terme SEC désigne la mesure des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique, cette technique et plus particulièrement son application aux polyamides et aux polyamides blocs polyethers est décrite dans "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)". Quant à la détermination

25 des terminaisons, par exemple pour le PA 6, on dissout l'échantillon dans une solution de phénol dans le méthanol et on titre les amines à l'aide d'une solution d'acide paratoluenesulphonique dans le méthanol. Pour les extrémités acides, toujours pour le PA 6, on dissout l'échantillon dans l'alcool benzilique et on titre les fonctions acides à l'aide d'une solution de potasse dans l'alcool benzylique.

30

S'agissant du polyamide amorphe (B) il résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique et d'au

moins un diacide aromatique. Des exemples de diamines aliphatiques ont été citées plus haut, les diamines cycloaliphatiques peuvent être les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA) et la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN). A titre d'exemple de diacides aromatiques on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I).

Le polyamide amorphe (B) peut contenir éventuellement au moins un monomère choisi parmi:

- les acides alpha omega amino carboxyliques,
- les diacides aliphatiques,
- les diamines aliphatiques,

ces produits ont été décrits plus haut.

A titre d'exemple de (B) on peut citer le polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA). On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (B) était un mélange de plusieurs polyamides amorphes.

S'agissant du polyamide souple (C) et d'abord les copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers Ils résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyethers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.

- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères (C) sont avantageusement de ce type.

5 Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre \overline{M}_n des séquences polyamides est
10 comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse \overline{M}_n des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être
15 préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers,
20 des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées
25 auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg)

30 Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs

polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

5 Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

On peut distinguer trois types de copolymères à blocs polyamides et polyéthers. Selon un premier type les séquences polyamides à bouts de
10 chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. A titre d'exemple d'acides alpha oméga aminocarboxyliques on peut citer l'acide aminoundecanoïque, à titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame
15 et le lauryllactame, à titre d'exemple de diacide carboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide decanedioïque et l'acide dodecanedioïque, à titre d'exemple de diamine on peut citer l'hexaméthylène diamine. Avantageusement les blocs polyamides sont en polyamide 12 ou en polyamide 6.

Selon une deuxième type les séquences polyamides résultent de la
20 condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse c'est-à-dire \bar{M}_n de 400 à 1000. A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide
25 aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfoisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence
30 hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame et le lauryllactame. Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en

présence d'acide adipique ou d'acide dodécanedioïque et de masse M_n 750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon un troisième type les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut. La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée. A titre d'exemples on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'1-aminoethylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

Dans les deuxième et troisième types les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour obtenir une température de fusion inférieure à 150°C et avantageusement comprise entre 90 et 135°C.

Des copolyamides à basse température de fusion sont décrits dans les brevets US 4 483 975, DE 3 730 504, US 5 459 230 on reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides.

Les blocs polyether peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. Les blocs polyether peuvent contenir d'autres motifs que les motifs oxyde d'éthylène tels que par exemple de l'oxyde de propylène ou du polytetrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytetraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène et des blocs PTMG c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycol appelés aussi polytetrahydrofurane. On utilise avantageusement des blocs PPG ou PTMG. La quantité de blocs polyether dans ces copolymères à blocs

polyamides et polyéthers est avantageusement de 10 à 50% en poids du copolymère et de préférence de 35 à 50%.

Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les
5 blocs polyéther. En pratique on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape.

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans
10 une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur.

Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter
15 la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP
20 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le
25 procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la
30 chaîne polymère.

Avantageusement, (C) sera choisi de tel sorte qu'il permette "en prime" de mettre moins de (B) pour obtenir une composition transparente.

S'agissant du polyamide souple (C) constitué de copolyamide il résulte soit de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un
 5 diacide carboxylique soit de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques (ou leurs lactames correspondants eventuels ou d'un lactame et de l'autre sous forme acide alpha oméga aminocarboxylique). Ces constituants ont déjà été définis plus haut.

A titre d'exemples de copolyamides on peut citer des copolymères de
 10 caprolactame et de lauryl lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et
 15 d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryle lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6/11/12), des copolymères de lauryle lactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6-9/12). Les copolyamides préférés sont des copolyamides avec un caractère copolymère
 20 marqué, c'est à dire avec des proportions essentiellement équivalentes des différents comonomères, ce qui conduit aux propriétés les plus éloignés des homopolymères polyamides correspondants. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (C) était un mélange de plusieurs copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers ou de plusieurs copolyamides ou toutes combinaison de ces
 25 possibilités.

S'agissant du compatibilisant (D) de (A) et (B) c'est tout produit qui fait baisser la température nécessaire pour rendre le mélange de (A) et (B) transparent. Avantageusement c'est un polyamide. Par exemple si (A) est le PA
 30 12 alors (D) est le PA 11. De préférence c'est un polyamide aliphatique catalysé.

S'agissant du polyamide (D) catalysé c'est un polyamide comme décrit plus haut pour (A) mais contenant un catalyseur de polycondensation tel que un acide minéral ou organique, par exemple de l'acide phosphorique. Le catalyseur peut être ajouté dans le polyamide (D) après sa préparation par un
 5 procédé quelconque ou, tout simplement et c'est ce que l'on préfère, être le reste du catalyseur utilisé pour sa préparation. "Polyamide catalysé" veut dire que la chimie va se poursuivre au delà des étapes de synthèse de la résine de base et donc au cours des étapes ultérieures de la préparation des compositions de l'invention. Des réactions de polymérisation et/ou
 10 dépolymérisation pourront avoir très substantiellement lieu au cours du mélange des polyamides (A) et (B) et (D) pour préparer les compositions de la présente invention. Typiquement, la demanderesse pense (sans être liée par cette explication) que l'on continue à polymériser (allongement de chaîne) et à brancher les chaînes (par exemple pontage par le biais de l'acide
 15 phosphorique). De plus ceci peut être considéré comme une tendance au rééquilibrage de l'équilibre de polymérisation, donc une sorte d'homogénéisation. Il est cependant recommandé de bien sécher (et avantageusement de bien maîtriser les niveaux d'humidité) les polyamides pour éviter des dépolymérisations. La quantité de catalyseur peut être comprise
 20 entre 5 ppm et 15000 ppm d'acide phosphorique par rapport la résine (D). Pour d'autres catalyseurs, par exemple l'acide borique, les teneurs seront différentes et peuvent être choisies de façon appropriée selon les techniques habituelles de la polycondensation des polyamides.

25 Avantageusement la proportion de (B) est comprise entre 10 et 40% et de préférence entre 20 et 40%. Avantageusement la proportion de (C)+(D) est comprise entre 5 et 40% et de préférence 10 et 40%.

30 Les compositions de l'invention sont fabriquées par mélange à l'état fondu des différents constituants (extrudeuses bavis, BUSS®, monovis) selon les techniques habituelles des thermoplastiques. Les compositions peuvent être granulées en vue d'une utilisation ultérieure (il suffit de les refondre) ou bien de

5 suite injectées dans un moule ou un dispositif d'extrusion ou de coextrusion pour fabriquer des tubes, des plaques, des films ou des profilés. L'homme de métier peut ajuster facilement la température de compoundage pour obtenir un matériau transparent, en règle générale il suffit d'augmenter la température de compoundage par exemple vers 280 ou 290°C.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre des stabilisants, des antioxydants, des anti UV.

[Exemples]

10

On a utilisé les produits suivants :

PASA : polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et
15 d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire 1/1/0,3/0,7.

PA 11 : polyamide 11 de \overline{M}_w 45000 à 55000.

PA 11 cata : un polyamide 11 de \overline{M}_w 45 000 à 55 000 et contenant 3700 ppm de catalyseur acide phosphorique.

PEBA 12 : un copolymère à blocs PA 12 de \overline{M}_n 4000 et blocs PTMG de
20 \overline{M}_n 1000 et de MFI 4 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg).

PEBA 6 : un copolymère à blocs PA 6 de \overline{M}_n 1350 et blocs PTMG de \overline{M}_n 650 et de MFI 3 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg).

PA 12 : un polyamide 12 de \overline{M}_w 45 000 à 55 000.

25 Les résultats sont reportés sur le tableau 1 suivant. La cristallinité est exprimée par l'enthalpie de fusion divisée par une constante. Le module de flexion est mesuré sur un échantillon conditionné 15 jours à 23°C et 50% RH (humidité relative). Dans la colonne "exemples" le No suivi de "c" veut dire que c'est un exemple comparatif.

Tableau 1

exemples	(A) PA semi- cristallin	(B) PA amorphe PASA	(C) Polyamide souple	(D) Compatibilisant	Transmission lumineuse	T° de compoundage	Tf	Cristallinité	Module de flexion
1 c	PA11				< 50%		189	22%	1100
2 c	PA11	30%			> 80%	320			1350
3	PA11	30%	20%PEBA12		> 80%	320			1050
4	PA11	25%	15%PEBA12		> 80%	320			1100
5 c	PA12				< 50%		178	24%	1200
6 c	PA12	30%			> 80%	350	175		1400
7 c	PA12	30%			< 30%	320			
8	PA12	30%		10% PA11	> 80%	335			1350
9	PA12	30%		10% PA11cata	> 80%	320			1350
10	PA12	15%	15%PEBA6	10% PA11cata	> 80%	320			800
11 c	PA12	15%		10% PA11cata	< 75%				
12	PA12	25%		24% PA11cata	> 80%	320			1200
13	PA12	15%	10%PEBA6	24% PA11cata	> 80%	320			850

REVENDICATIONS

- 1 Composition transparente comprenant en poids, le total étant
5 100%:
- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi :
10 les acides alpha omega amino carboxyliques,
les diacides aliphatiques,
les diamines aliphatiques,
 - 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
 - 15 • 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
• (C)+(D) est compris entre 2 et 50%
• avec la condition que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,
• le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.
- 20 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha omega amino carboxylique ayant au moins 9 atomes de carbone ou d'une diamine et d'un diacide tels que la diamine ou le diacide ont au moins 9 atomes de carbone.
- 25 3 Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle (A) est le PA 11 ou le PA 12.
- 4 Composition selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes dans laquelle (A) est un polyamide équilibré.

5 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polyamide amorphe (B) comprend une diamine cycloaliphatique.

5 6 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (C) est un copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers.

7 Composition selon la revendication 6 dans laquelle le copolymère
10 à blocs polyamides et blocs polyether est constitué de blocs PA 6 ou PA 12 et les blocs polyethers sont en PTMG.

8 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle (C) est un copolyamide.
15

9 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (A) est le PA 12 et (D) le PA 11.

10 Composition selon l'une quelconque des revendications
20 précédentes dans laquelle le compatibilisant (D) est un polyamide catalysé.

11 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (A) est le PA 12 et (D) le PA 11 catalysé.

25 12 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle la proportion de (B) est comprise entre 10 et 40%.

13 Composition selon la revendication 12 dans laquelle la proportion de (B) est comprise entre 20 et 40%.

14 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la proportion de (C)+(D) est comprise entre 5 et 40%.

5 15 Composition selon la revendication 14 dans laquelle la proportion de (C)+(D) est comprise entre 10 et 40%.

16 Objets constitués d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes tels que les plaques, les films, les feuilles, les tubes, les profilés les objets obtenus par injection et en particulier les films et les feuilles qu'on colle ensuite sur les skis.

17 Objets selon la revendication 16 qui sont décorés, par exemple par sublimation, et recouverts d'une couche de protection transparente constituée de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		HN/fo - AM 1733	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0101110	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MONTANARI	
Prénoms		Thibaut	
Adresse	Rue	25, rue Gaston Folloppe	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RECOQUILLE	
Prénoms		Christelle	
Adresse	Rue	9bis, rue Jacques Daviel	
	Code postal et ville	27550	NASSANDRES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris-la-Défense, le 26 janvier 2001 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351			

Report on the ...

...